

L1 ANSWER 1 OF 3 WPIINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
 AN 1982-10549J [51] WPIINDEX
 TI Purifying bis (alkyl benzylidene) sorbitol - obtd. by reacting sorbitol
 with (alkyl) benzaldehyde using acid catalyst, by heating with lower
 aliphatic ketone.
 DC A60 E14
 PA (MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC
 CYC 1
 PI JP 57185287 A 19821115 (198251)* 5 <--
 JP 02050909 B 19901105 (199048)
 ADT JP 02050909 B JP 1981-68293 19810508
 PRAI JP 1981-68293 19810508
 IC C07D493-04
 AB JP 57185287 A UPAB: 19930915
 Process comprises dehydration condensn. reacting sorbitol with
 benzaldehyde or alkyl benzaldehyde in the presence of acid catalyst and
 heat treating the reaction prod. at pH at least 7 in the presence of lower
 aliphatic ketone to separate purified bis (alkylbenzylidene) sorbitol (I).
 Tris (alkyl benzylidene sorbitol which is by-produced in mfg. (I) from
 sorbitol and benzaldehyde or alkyl benzaldehyde is removed effectively and
 unreacted sorbitol, benzaldehyde or alkyl benzaldehyde can be removed.
 Thus the obtd. (I) can be added as such to polyolefin resin which is used
 in food and medical appts. parts. (I) is e.g. bis (benzylidene) sorbitol,
 bis (methyl benzylidene) sorbitol, bis (dimethyl benzylidene) sorbitol, etc.
 Aliphatic ketone is pref. acetone or methyl ethyl ketone as aliphatic
 ketone contained in the purified (I) has to be removed by water washing or
 evapn.
 FS CPI
 FA AB
 MC CPI: A04-G01B; A08-M; A12-V03; E06-A02

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭57-185287

⑮ Int. Cl.³
 C 07 D 493/04

識別記号
 106

庁内整理番号
 7252-4C

⑯ 公開 昭和57年(1982)11月15日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトール
 の精製法

⑯ 発明者 横浜市戸塚区矢部町1541

今井雅夫

横浜市瀬谷区瀬谷町4598-6

⑯ 特願 昭56-68293

⑯ 出願人 三井東圧化学株式会社

⑯ 出願 昭56(1981)5月8日

東京都千代田区霞が関3丁目2

⑯ 発明者 笹川勝好

番5号

明細書

1. 発明の名称

ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトール
 の精製法

2. 特許請求の範囲

1) ソルビトールベンズアルデヒドまたはアルキルベンズアルデヒドとを酸触媒の存在下に脱水縮合させて得られる反応生成物を、昭7以上で低級脂肪族ケトンの共存下に加熱処理して、精製されたビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールを分離することを特徴とする粗製ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの精製方法に関する。

ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールはポリオレフィン樹脂、とくにポリプロピレン樹脂の成形時にこれを少量添加することにより、

樹脂の透明性を向上させる効果を有しており、透明性を要求されるポリオレフィン類には重寶な化合物である。

ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの製造法としては、ソルビトールとベンズアルデヒドまたはアルキルベンズアルデヒドとを酸触媒の存在下で溶媒を用いずにまたは溶媒を用いて脱水縮合させて得る方法が知られているが、いずれの方法においてもトリス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの副生が避けられない上、ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトール自体が有機溶剤類をゲル化する効果が極めて強いため、有機溶剤類とともに副生するトリス(アルキルベンジリデン)ソルビトールを含容し易く、ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールからトリス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの除去が困難である。

ところが、ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールはそれを添加して成形したポリオレフィン樹脂は、その透明性が優秀なために食器

や医療用機器部品などの用途に広く用いられ、使用するビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの純度も高いものが要求されている。

このため、固生するトリス(アルキルベンジリデン)ソルビトールを含有した粗製のビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールを精製するのに、従来、エチレングリコールやプロピレングリコールなどのグリコール類および、N,N-ジメチルホルムアミドなどの比較的のビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの熱時における溶解度の高い極性有機溶剤を用いて再結晶を繰り返すことにより精製する方法と、低級脂肪族アルコールと熱時混合することによりアルコールに対するビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールとトリス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの僅かな溶解度差を利用して精製する方法(特開昭53-5165)が提案されている。しかし、前者の方法によれば晶出したビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールは極性溶剤を大量に包含しており、沪過に長時間を要する

またはアルキルベンズアルデヒドとを酸触媒の存在下に脱水縮合して得られた反応生成物、すなわち粗製のビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールをpH7以上に調整して低級脂肪族ケトンと加熱処理すれば、ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールと低級脂肪族ケトンとの脱水縮合反応を全く起さないことを見出し、本発明に到った。

すなわち、本発明の方法は、ソルビトールとベンズアルデヒドまたはアルキルベンズアルデヒドとを酸触媒の存在下に脱水縮合して得られる反応生成物をpH7以上で低級脂肪族ケトンの共存下で加熱処理をして精製されたビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールを分離する。特徴とするビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの精製法であり、前述した従来知られている精製法の欠点を解決することが可能となつた。

本発明の方法により、ソルビトールとベンズアルデヒドまたはアルキルベンズアルデヒドか

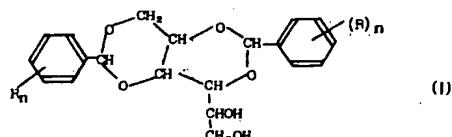
特開昭57-185287(2)

のみならず、包含された極性溶剤をさらに除去するためには低沸点の第2の溶剤を用いて洗浄するなどの工夫が必要であり、工業的に有利な精製方法ではない。

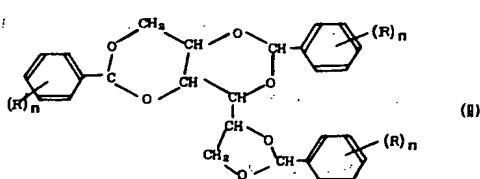
一方、後者の方法すなわち、低級脂肪族アルコールを用いる方法はアルコールに対するビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールとトリス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの溶解度の差が小さいため、トリス(アルキルベンジリデン)ソルビトールを完全に除去するためには精製を繰り返さなければならない。よって、この方法も工業的に有利とはいえない。

このような状況に鑑み、本発明者らはビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの工業的に有利な精製方法を試意検討した結果、種々の有機溶剤のうち低級脂肪族ケトンを用いればビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールとトリス(アルキルベンジリデン)ソルビトールの大きな溶解度の差が得られるとことを見出したばかりでなく、ソルビトールとベンズアルデヒド

ら一般式(I)



(式中、Rは水素または炭素数1ないし3のアルキル基を示し、nは1ないし3の整数である)で表わされるビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールを製造するに際し、固生する一般式(II)



(式中、Rおよびnは一般式(I)の場合と同じ意味である)で表わされるトリス(アルキルベン

シリデン) ソルビトールを効果的に除去され
のみならず、未反応のソルビトールやベンズアルデヒドまたはアルキルベンズアルデヒドも除去できる。

本発明の方法は、ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールとしてはビス(ベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジメチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(トリメチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(エチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ローブロビルベンジリデン)ソルビトール等の精製に適用される。

また、本発明において使用する脂肪族ケトンとしてはアセトン、メチルエチルケトン、ブチルメチルケトン、シクロヘキサンが用いられるが、精製後のビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールに含有される脂肪族ケトンを水洗または蒸発により除去する必要があり、この点から、アセトン、メチルエチルケトンを用いることが好ましい。

または冷却したのち不溶物の分離を行い、得られた白色固体を水洗またはそのまま乾燥することにより、高純度のビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールを得ることができる。かくして得られたビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールはこのまま食品や医療用機器部品に用いるボリオレフイン樹脂に添加することができる。

以下、本発明の詳細を実施例で示すが、実施例中の部は重量部を示す。

実施例 1

ソルビトール 7.5 部水溶液 2.4 部とベンズアルデヒド 2.1 部を常温でかきませながら 8.0 部硫酸 1.5 部を徐々に滴下したのち、50℃になるように加熱し 1.2 時間かきませを続けた。次いで冷却後反応液に 1.0 部苛性ソーダ水溶液を加えて、pH 7.0~7.5 に調整したのち白色固体を分離した。得られた固体の一部を乾燥してガスクロマトグラフィーで分析した結果、トリベンジリデンソルビトールを 2.1 重量%ベンズアルデ

特開昭57-185287(3)

さらに、ビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールと低級脂肪族ケトンとの反応を回避するため、本発明の方法は pH 7 以上で行うことが必要であり、pH 7 以上に調整するために加えるアルカリは苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸カリ、炭酸ソーダ、重炭酸カリ、重炭酸ソーダ、アンモニアなどから適宜用いることができる。

したがって本発明の方法によれば、ソルビトールとベンズアルデヒドまたはアルキルベンズアルデヒドとを酸触媒の存在下に脱水縮合して得られた反応生成物を含有する溶液に、アルカリを加えて反応内容液を pH 7 以上に調整するか、または脱水縮合後に粗製のビス(アルキルベンジリデン)ソルビトールを分離したのちにアルカリ水溶液に懸濁させて pH 7 以上に調整した後、得られるビス(アルキルベンジリデン)ソルビトール固体粉末 1 重量部に対して脂肪族ケトン 5 重量部以上、好ましくは 8 ないし 1.2 重量部と共にかきませて、50℃以上に 0.5 時間以上、好ましくは 1 ないし 2 時間保持したのち、熱時

ヒドを 0.5 重量%含んでいた。上で得られた懸濁状態の固体をアセトン 300 部とともにかきませながらアセトンの沸点まで加熱して 1 時間保持したのち、直ちに沪過し、乾燥して得られた固体をガスクロマトグラフィーで分析した結果、ジベンジリデンソルビトール 98.3 重量%、トリベンジリデンソルビトール 1.7 重量%であり、ベンズアルデヒドは 3.0 ppm 以下であった。

実施例 2

ソルビトール 3.8 部、p-トルアルデヒド 4.8 部、ベンゼン 700 部および濃硫酸 2 部を強くかきませながらベンゼンが還流するまで加熱し、6 時間反応を経け、生成した水を液々分離器に集めた。次いで、ゲル状の反応液を沪別し、得られた白色固体を 2.0 重炭酸ソーダ水溶液で十分に洗浄した。得られた固体の一部を乾燥してガスクロマトグラフィーで分析した結果、トリス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールを 1.8 重量%、p-トルアルデヒド 0.4 重量%含んでいた。上で得られた懸濁状態の固体をメ

チルエチルケトン 600 部とともにかきませながらメチルエチルケトンの沸点まで加熱して 1 時間保持したのち、室温まで冷却し、沪過し、乾燥して得られた固体をガスクロマトグラフィーで分析した結果、ビス (p-メチルベンジリデン) ソルビトール 98.0 重量%、トリス (p-エチルベンジリデン) ソルビトール 1.0 重量% であり、p-トルアルデヒドは 2.0 ppm 以下であった。

実施例 3

ソルビトール 3.8 部、p-エチルベンズアルデヒド 5.4 部、ベンゼン 700 部および p-トルエンスルフォン酸 0.4 部を強くかきませながらベンゼンが還流するまで加熱し、6 時間反応を続け、生成した水を液々分離器に集めた。次いで重炭酸ソーダ 1.0 部を水 500 部に溶解させた。水溶液を加えたのち、加熱を続け、ベンゼンと水を共沸させて馏出させた。このときの水層液の pH は 7.5 ~ 8.0 であった。生成した白色固体を分離した。得られた固体の一部を乾燥してガ

特開昭57-185287(4)

スクロマトグラフィーで分析した結果、トリ (p-エチルベンジリデン) ソルビトールを 1.2 重量%、p-エチルベンズアルデヒドを 0.25 重量% 含んでいた。上で得られた僅微状態の固体をアセトン 700 部とともにかきませながらアセトンの沸点まで加熱して 1 時間保持したのち室温まで冷却し、沪過し乾燥して得られた固体をガスクロマトグラフィーで分析した結果、ビス (p-エチルベンジリデン) ソルビトール 98.5 重量%、トリス (p-エチルベンジリデン) ソルビトール 1.5 重量% であり、p-エチルベンズアルデヒドは 3.0 ppm 以下であった。

実施例 4 ~ 6

実施例 3 に使用した p-エチルベンズアルデヒド 5.4 部の代りに 2,4-ジメチルベンズアルデヒド 5.4 部、2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド 5.9 部、p-ローブロピルベンズアルデヒド 5.9 部を用いる以外は実施例 3 と全く同様にして精製したビス (アルキルベンジリデン) ソルビトールを得た結果を表-1 に示す。

参考例 1

実施例 3 に使用したアセトンの代りにメチルアルコールを用いる以外は実施例 3 と全く同様にして行った結果、メチルアルコールと加熱する前の粗製品はトリス (p-エチルベンジリデン) ソルビトールを 1.2 重量%、p-エチルベンズアルデヒドを 0.25 重量% 含んでいた。

またメチルアルコールと加熱したのちの製品はビス (p-エチルベンジリデン) ソルビトール 9.0 重量%、トリス (p-エチルベンジリデン) ソルビトール 9 重量% であり、p-エチルベンズアルデヒドは 800 ppm であった。またビス (p-エチルベンジリデン) ソルビトールおよびトリス (p-エチルベンジリデン) ソルビトールのメタノールとアセトンに対する溶解度 (溶剤 100 部に対して溶解する部数) を測定した結果を表-2 に示す。

品		精製品		
		トリスアルデヒド	ビスアルデヒド	アセトアルデヒド
実施例 4	2,4-ジメチルベンズアルデヒド	25 重量%	98.5 重量%	15 重量% 30 ppm 以下
実施例 5	2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド	19	0.25	99.0
実施例 6	p-ローブロピルベンズアルデヒド	14	0.3	98.0

表-2

特開昭57-185287(5)

	メチルアルコール		アセトン	
	25°C	40°C	25°C	40°C
ビス(p - エチルベンジリデン) ソルビトール	0.10	0.13	0.14	0.19
トリス(p - エチルベンジリデン) ソルビトール	0.25	0.32	4.5	9.8